


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 37/02, C07C 51/265, 63/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62637 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03828 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juni 1999 (02.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 24 532.7 3. Juni 1998 (03.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Friedrichstrasse 13, D-69469 Weinheim (DE). ROSOWSKI, Frank [DE/DE]; Burgstrasse 28, D-68165 Mannheim (DE). LINDEN, Gerd [BE/DE]; Bleichstrasse 14, D-69120 Heidelberg (DE). SEUFERT, Michael [DE/DE]; Wellsring 32, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HEFELE, Gerhard [DE/DE]; Viehtriftstrasse 86, D-67354 Römerberg (DE). LORZ, Peter, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 35, D-67157 Wachenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, ID, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHELL CATALYSTS FOR THE CATALYTIC VAPOR-PHASE OXIDATION OF ARO- MATIC HYDROCARBONS AND CATALYSTS OBTAINED IN SUCH A MANNER (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHALENKATALYSATOREN FÜR DIE KATALYTISCHE GASPHASENOXIDATION VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN UND SO ERHÄLTICHE KATALYSATOREN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing shell catalysts for the catalytic vapor-phase oxidation of aromatic carboxylic acids and/or carboxylic acid anhydrides comprised of a supporting core and of catalytically active metal oxides which are deposited in a shell-shaped manner on said supporting core. The inventive catalysts are obtained by spraying an aqueous active mass suspension, said suspension containing the active metal oxides, at higher temperatures onto the hot supporting material which has a temperature ranging from 50 to 450 °C. The aqueous active mass suspension contains 1 to 10 wt. %, with regard to the solid content of the active mass suspension, of a binding agent comprised of A) a polymerizate obtained by radical polymerization, containing 5 to 100 wt. % of monomers (a) in the form of ethylenically unsaturated acid anhydrides or ethylenically unsaturated dicarboxylic acids whose carboxyl groups can form an anhydride and containing 0 to 95 wt. % monoethylenically unsaturated monomers (b) with the provision that the monomers (a) and (b) comprise, on average, a maximum of 6 carbon atoms which are not functionalized with groups containing oxygen, and of B) an alkanolamine having at least 2 OH groups, a maximum of 2 nitrogen atoms and a maximum of 8 C-atoms, whereby the weight ratio A:B ranges from 1:0.05 to 1:1.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bestehend aus einem Trägerkern und darauf schalenförmig aufgebracht katalytisch wirksamen Metalloxiden, erhalten durch Aufsprühen einer die aktiven Metalloxide enthaltenden wässrigen Aktivmassensuspension bei höheren Temperaturen auf das 50 bis 450 °C heiße Trägermaterial, bei dem die wässrige Aktivmassensuspension 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Aktivmassensuspension, eines Bindemittels enthält, bestehend aus A) einem durch radikalische Polymerisation erhaltenen Polymerisat, enthaltend 5 bis 100 Gew.-% Monomere (a) in Form von ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Carbonxylgruppen ein Anhydrid bilden können und 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Monomere (b), mit der Maßgabe, daß die Monomeren (a) und (b) durchschnittlich höchstens 6 Kohlenstoffatome, die nicht mit Sauerstoff enthaltenden Gruppen funktionalisiert sind, aufweisen und B) einem Alkanolamin mit mindestens 2 OH-Gruppen, höchstens 2 Stickstoffatomen und höchstens 8 C-Atomen, wobei das Gewichtsverhältnis A:B 1:0,05 bis 1:1 beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen und so erhältliche Katalysatoren

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von
10 aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, auf deren Trägermaterial unter Verwendung bestimmter Bindemittel eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist, so erhältliche Katalysatoren, sowie ein Verfahren für die katalytische Gas-
15 phasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett unter Verwendung dieser Katalysatoren.

20 Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, den Xylolen, Naphthalin, Toluol oder Durol in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Auf diese Weise
25 werden beispielsweise Benzoessäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl
30 in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung
35 sogenannter "Heißer Flecken" (hot spots) kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit
40 viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoessäure, bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol. Des weiteren verhindert die Ausbildung eines ausgeprägten hot spots ein schnelles Anfahren des Reaktors da ab einer bestimmten hot spot-Temperatur
45 der Katalysator irreversibel geschädigt werden kann, so daß die

BESTATIGUNGSKOPIE

2

Beladungserhöhung nur in kleinen Schritten durchführbar ist und sehr sorgfältig kontrolliert werden muß.

Zur Abschwächung dieses hot spots wurde in der Technik dazu über-
5 gegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in
der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der
weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, daß das
Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d.h. er
liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen der
10 aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung
hin gelegen ist. So können entweder die unterschiedlich aktiven
Katalysatoren in der Katalysatorschüttung bei der gleichen
Temperatur dem Reaktionsgas ausgesetzt werden, oder es können die
beiden Schichten aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber
15 auch auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert
mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht werden, wie dies in
DE-A 40 130 51 beschrieben ist.

Als Katalysatoren haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren
20 bewährt, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf
einem Kern von im allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen
inerten Trägermaterial wie Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid,
Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminium-
silikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder
25 Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht
ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven
Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im allgemeinen neben
Titandioxid in Form seiner Anatasmodifikation Vanadiumpentoxid.
Des weiteren können in der katalytisch aktiven Masse in geringen
30 Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten
sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Kata-
lysatoren beeinflussen, beispielsweise in dem sie seine Aktivität
absenken oder erhöhen. Als solche Promotoren seien beispielhaft
die Alkalimetalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium-
35 und Cäsiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid,
Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silber-
oxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridium-
oxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid, und
Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindern und die
40 Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetall-
oxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere
Phosphorpentoxid die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber
dessen Selektivität vermindern. Diese Bestandteile sind sämtlich
aus der einschlägigen Fachliteratur bekannt. Beispielsweise wird
45 auf die Zusammenfassende Darstellung in WO 98/00778 verwiesen.

Zur Herstellung derartiger Schalenkatalysatoren wird z.B. nach den Verfahren von DE-A 16 42 938 und DE-A 17 69 998 eine wäßrige und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension der Aktivmassenbestandteile und/oder deren Vorläufer-
5 verbindungen, welche im folgenden als "Maische" bezeichnet wird, auf das Trägermaterial in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur aufgesprüht, bis der gewünschte Aktivmassen-
anteil am Katalysatorgesamtgewicht erreicht ist. Nach
DE 21 06 796 läßt sich die Beschichtung auch in Wirbelbeschich-
10 tern durchführen, wie sie z.B. in der DE 12 80 756 beschrieben sind. Beim Aufsprühen in der Dragiertrommel sowie bei Beschichten im Wirbelbett treten allerdings hohe Verluste auf, da erhebliche Mengen der Maische vernebelt bzw. durch Abrasion Teile der
bereits aufgeschichteten Aktivmasse wieder abgerieben und durch
15 das Abgas ausgetragen werden. Da der Aktivmasseanteil am Gesamtkatalysator im allgemeinen nur eine geringe Abweichung vom Sollwert haben soll, da durch die Menge der aufgetragenen Aktivmasse und die Schichtdicke der Schale Aktivität und Selektivität
des Katalysators stark beeinflußt werden, muß der Katalysator bei
20 den geschilderten Herstellungsweisen häufig zur Bestimmung der aufgetragenen Aktivmassenmenge abgekühlt, aus der Dragiertrommel bzw. der Wirbelschicht entnommen und nachgewogen werden. Wird
zuviel Aktivmasse auf dem Katalysatorträger abgeschieden, ist im allgemeinen eine nachträgliche, schonende Entfernung der zu viel
25 aufgetragenen Aktivmassenmenge ohne Beeinträchtigung der Festigkeit der Schale, insbesondere ohne Rißbildung in der Katalysatorschale, nicht möglich.

Um diese Probleme abzumindern, wurde in der Technik dazu überge-
30 gangen, der Maische organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wäßrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen zuzusetzen, wobei gemäß EP-A 07 442 14
Bindermengen von 10-20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt
35 der Maische, eingesetzt wurden. Wird die Maische ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der angegebenen Bindemittel liegen gemäß DE 210 67 96 die brauchbaren Beschichtungstemperaturen mit 70-130°C deutlich niedriger. Die
40 aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, daß die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so daß Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.

45

Bei dem Abbrand kommt es allerdings zu einer Lockerung der Haftung der Aktivmassenschicht auf dem Träger. Dies ist normalerweise nicht kritisch, da der Katalysator im Reaktorrohr keinen starken mechanischen Beanspruchungen mehr ausgesetzt ist.

- 5 Insbesondere bei größeren Mengen an Binderzusatz ist aber nicht auszuschließen, daß die Aktivmassenschicht derart gelockert wird, daß sie unter Reaktionsbedingungen durch das durchströmende Gasgemisch langsam abgetragen wird. Dies hat zur Folge, daß die Langzeitstabilität des Katalysators verringert wird und die für
- 10 die notwendige PSA-Qualität einzustellende Salzbadtemperatur des Reaktors zügig erhöht werden muß, was sich wiederum negativ auf die erzielbare PSA-Ausbeute auswirkt. Desweiteren kann es bei Abbrand des Binderzusatzes neben Geruchsbelästigungen und weiteren Umweltverträglichkeitsbeeinträchtigungen durch Entzünden
- 15 von Zersetzungsprodukten des Binderzusatzes zu Verpuffungen kommen, die den sicheren Betrieb des Reaktors gefährden können. Schließlich ist es aus Kostengründen sinnvoll, die für den gewünschten Effekt des Binderzusatzes notwendige Menge zu minimieren.

20

- Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden zu finden,
- 25 das unter Beibehaltung der durch den Binderzusatz erzielbaren Vorteile die geschilderten Nachteile des Binderzusatzes vermeidet.

- Die Aufgabe der Erfindung wird, kurz gefaßt, durch Zusatz eines
- 30 speziellen organischen Bindemittels gelöst, das überraschenderweise bereits in Zusätzen <10Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Maische, zu den oben genannten gewünschten Vorteilen führt. Im einzelnen wurde die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die
- 35 katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bestehend aus einem Trägerkern und darauf schalenförmig aufgebrachten katalytisch wirksamen Metalloxiden, erhalten durch Aufsprühen einer die aktiven Metalloxide enthaltenden wässrigen Aktivmassensuspension bei höheren
- 40 Temperaturen auf das 50 bis 450°C heiße Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Aktivmassensuspension 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Aktivmassensuspension, eines Bindemittels enthält, bestehend aus

- 45 A) einem durch radikalische Polymerisation erhaltenem Polymerisat, enthaltend 5 bis 100 Gew.-% Monomere (a) in Form von ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden oder ethylenisch

5

5 ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen ein Anhydrid bilden können und 0 bis 95 Gew.-% weiterer monoethylenisch ungesättigter Monomere(b), mit der Maßgabe, daß die Monomeren (a) und (b) durchschnittlich höchstens 5, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome die nicht durch Sauerstoff enthaltende Gruppen funktionalisiert sind, aufweisen und

10 B) einem Alkanolamin mit mindestens 2 OH-Gruppen, höchstens 2 Stickstoffatomen, vorzugsweise einem Stickstoffatom und höchstens 8 C-Atomen,

wobei das Gewichtsverhältnis A:B 1:0,05 bis 1:1 beträgt.

15 Das Alkandamin hat dabei die Funktion eines über die Bildung von Estergruppen als Vernetzer wirkenden Agens. Diese "Härtung" tritt beim Aufsprühen der "Maische" auf den Träger bei erhöhter Temperatur ein.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel sollen möglichst wenige Kohlenstoffatome in der Kette, also möglichst wenige nicht Sauerstoff enthaltende Gruppen, wie nicht durch OH, COOH oder COOR Gruppen funktionalisierte C-Atome enthalten, um die Wärmeentwicklung beim späteren Abbrennen des Bindemittels im Reaktor gering zu halten und eine Schädigung durch Überhitzen des Katalysators zu vermeiden. Diese Bedingungen wird durch die oben
25 angegebene Charakterisierung der Gesamtkohlenstoffzahl des Monomeren ausgedrückt.

30 Nach einer anderen Definition, die den gleichen Sachverhalt charakterisiert, beträgt das Atomverhältnis C:O im Bindemittel höchstens 3:1, vorzugsweise bis 2,5:1 und besonders bevorzugt bis 2:1.

35 Im einzelnen kommen für das erfindungsgemäße Verfahren die in WO 97/31036 beschriebenen Bindemittel in Betracht, die die vorgenannten Bedingungen erfüllen. Im Hinblick auf die angegebenen Auswahlkriterien wird deshalb auf die Angaben bezüglich der Bindemittel auf die WO 97/31036 ausdrücklich verwiesen.

40 Demgemäß werden als Monomere (a) bevorzugt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, deren Alkali- und Ammoniumsalze oder Mischungen daraus eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid.

45

6

Als Monomere (b) können beispielsweise eingesetzt werden:
Monoethylenisch ungesättigte C₃-bis C₆-Monocarbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäurehalbester wie Malein-
5 säuremonomethylester, deren Mischungen bzw. deren Alkali- und Ammoniumsalze, ferner

Vinyl- und Allylalkylether, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine bzw. mehrere
10 Alkoxyatgruppen tragen kann, wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, sowie die entsprechenden Allylether bzw. deren Mischungen,

15 Arcylamide und alkylsubstituierte Acrylamide, wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid,

Sulfogruppenhaltige Monomere, wie z.B. Allylsulfonsäure, Meth-
20 allylsulfonsäure, Styrolsulfonat, Vinylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, deren entsprechende Alkali- oder Ammoniumsalze bzw. deren Mischungen,

C₁-bis C₄-Alkylester oder C₁- bis C₄-Hydroxyalkylester der Acryl-
25 säure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁-bis C₄-Alkoholen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure (Monomere b₆), wie z.B. Methyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat,

30

Vinyl- und Allylester von C₁-bis C₄-Monocarbonsäuren wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat. Als weitere Monomere seien noch genannt: Alkylalkohol, Acrolein, Methacrolein bzw. Mischungen davon.

35

Bevorzugte Monomere (b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylvinylether, Ethylvinylether, Vinylacetat bzw. Mischungen davon.

Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, bzw.
40 Mischungen davon.

Die Monomere (b) sind im Polymerisat bevorzugt mit 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere mit 50 bis 80 Gew.-% enthalten.

45 Die Polymerisate aus den Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) können nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Dispersions-,

- Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet,
- 5 z.B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Knetter. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation gearbeitet. Besonders bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann in Lösungs- oder
- 10 Verdünnungsmitteln, wie z.B. Toluol, o-Xylol, p-Xylol, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkylaromaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykolderivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether,
- 15 tert.-Butylmethylether, Essigsäuremethylester, Isopropanol, Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Wasser, gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen oder Glykolen verwendet. Besonders
- 20 bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

- Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 200°C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich gewichtsmittlere Molekular-
- 25 gewichte z.B. von 800 bis 5 000 000, insbesondere von 1 000 bis 1 000 000 einstellen. Bevorzugt liegen die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w über 15.000. Besonders bevorzugt sind gewichtsmittlere Molekulargewichte von 15 000 bis 600 000. M_w wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

- 30 Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 30, vorzugsweise 0,05 bis 15, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Bei mehrkomponentigen
- 35 Initiatorsystemen (z.B. Redox-Initiatorsystemen) beziehen sich die vorstehenden Gewichtsangaben auf die Summe der Komponenten.

- Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Pero-
- 40 xide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-
- 45 Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-

Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butyl-perbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoyl-azo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure).

5

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wäßrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

10

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z.B. reduzierend wirkenden Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxidisulfat und Ammoniumdisulfit. Die Menge der peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiator beträgt 30:1 bis 0,05:1.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salz sind z.B. Eisen-II-sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid. Bezogen auf Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1 000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können
35 in Kombination mit den obengenannten Initiatoren Redox-Coinitia-
toren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden,
z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch
lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen,
Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an
40 Redox-Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen
hier üblicherweise etwa 0,1 bis 1 000 ppm, bezogen auf die
eingesetzten Mengen an Monomeren.

Falls die Reaktionsmischung an der unteren Grenze des für die
45 Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches anpoly-
merisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspoly-
merisiert wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene

Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Temperaturintervall eine ausreichende Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

- 5 Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercapto-
10 propanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, C₁- bis C₄-Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler
15 werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluß genommen werden. So führt die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit benzyllischen H-Atomen zu einer
20 Verringerung des mittleren Molekulargewichtes durch Kettenübertragung.

- Wird nach der Methode der Emulsions-, Fällungs-, Suspensions- oder Dispersionspolymerisation gearbeitet, so kann es vorteilhaft
25 sein, die Polymertröpfchen bzw. Polymerteilchen durch grenzflächenaktive Hilfsstoffe zu stabilisieren. Typischerweise verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren in Betracht. Anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyl-
30 benzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fettalkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenol-ethoxylate, Primäralkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate, Alkanolamidethoxilate, Fettaminethoxilate, EO/PO-Blockcopolymere und
35 Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische bzw. amphotere Emulgatoren werden beispielsweise verwendet: Quaternisierte Aminalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und Sulfobetaine.

- Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate,
40 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid,
45 Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und

Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z.B. in DE 2 501 123 beschrieben sind.

Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in 5 Konzentrationen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

Wird in wäßriger Lösung oder Verdünnung polymerisiert, so können die Monomere vor oder während der Polymerisation ganz oder 10 teilweise durch Basen neutralisiert werden. Als Basen kommen vorzugsweise stickstofffreie Basen, beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat in Betracht.

15 Besonders bevorzugt werden die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren vor und während der Polymerisation nicht neutralisiert. Bevorzugt wird auch nach der Polymerisation kein Neutralisierungsmittel, abgesehen vom Alkanolamin (B), zugesetzt. Die Durchführung der Polymerisation kann nach einer Vielzahl von 20 Varianten kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Üblicherweise legt man einen Teil der Monomeren gegebenenfalls in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Emulgators, eines Schutzkolloids oder weiterer Hilfsstoffe vor, inertisiert, und erhöht 25 die Temperatur bis zum Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur. Es kann allerdings auch lediglich ein geeignetes Verdünnungsmittel vorgelegt sein. Innerhalb eines definierten Zeitraumes werden der Radikalinitiator, weitere Monomere und sonstige Hilfsstoffe, wie z.B. Regler oder Vernetzer jeweils 30 gegebenenfalls in einem Verdünnungsmittel zudosiert. Die Zulaufzeiten können unterschiedlich lang gewählt werden. Beispielsweise kann man für den Initiatorzulauf eine längere Zulaufzeit wählen als für den Monomerzulauf.

35 Wird das Polymerisat nach dem Verfahren einer Lösungspolymerisation in Wasser gewonnen, so ist üblicherweise keine Abtrennung des Lösungsmittels notwendig. Besteht dennoch der Wunsch, das Polymerisat zu isolieren, kann z.B. eine Sprühtrocknung durchgeführt werden.

40

Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampf-flüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden, 45 um so zu einer wäßrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das

11

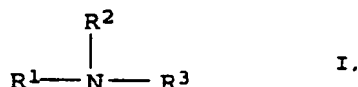
Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozeß abgetrennt werden.

Bevorzugt liegen die Polymerisate (A) in Form einer wäßrigen Dispersion oder Lösung mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-% vor.

Polymerisat (A) kann auch durch Pfropfung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid bzw. einer Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthaltenden Monomermischung auf eine Pfropfgrundlage erhalten werden. Geeignete Pfropfgrundlagen sind beispielsweise Monosaccharide, Oligosaccharide, modifizierte Polysaccharide und Alkylpolyglykoether. Solche Pfropfpolymerisate sind beispielsweise in DE 4 003 172 und EP 116 930 beschrieben.

Als Komponente B) werden Alkanolamine mit mindestens zwei OH-Gruppen und höchstens 2 Stickstoffatomen, vorzugsweise mit einem Stickstoffatom eingesetzt. Bevorzugt sind Alkanolamine der Formel

20



in der R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe steht und R^2 und R^3 für eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe stehen.

Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe und R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe.

Als Verbindungen der Formel I seien z.B. Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyl-diethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyldiisopropanolamin genannt. Besonders bevorzugt ist Triethanolamin.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen zu verwendenden Bindemittel werden das Polymerisat (A) und das Alkanolamin (B) bevorzugt in einem solchen Verhältnis zueinander eingesetzt, daß das Molverhältnis von Carboxylgruppen der Komponente (A) und der Hydroxylgruppen der Komponente (B) 20:1 bis 1:1, bevorzugt 8:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 5:1 bis 1,7:1 beträgt (die Anhydridgruppen werden hierbei als 2 Carboxylgruppen gerechnet).

45

Die Herstellung der Bindemittel erfolgt dabei z.B. einfach durch Zugabe des Alkanolamins zur wäßrigen Dispersion oder Lösung der Polymerisate (A).

- 5 Die erfindungsgemäßen zu verwendenden Bindemittel enthalten vorzugsweise weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) + (B) eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbe-
- 10 schleunigers. Phosphor enthaltende Reaktionsbeschleuniger sind in EP-A 651 088 und EP-A 583 086 genannt. Es handelt sich dabei insbesondere um Alkalimetallhypophosphite, -phosphite, -polyphosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphorsäure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw.
- 15 Polymere dieser Salze und Säuren.

- Die Bindemittel enthalten aber vorzugsweise keine Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger bzw. keine zur Reaktionsbeschleunigung wirksame Mengen einer Phosphor enthaltenden
- 20 Verbindung. Die Bindemittel können einen Veresterungskatalysator enthalten, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel werden in der Regel als alleinige Bindemittel für die Herstellung der Schalenkatalysatoren verwendet. Sie können jedoch auch zusammen mit anderen
- 25 Bindemitteln angewandt werden.

- Die nach diesem Verfahren unter Zusatz des erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittels hergestellten Katalysatoren sind prinzipiell keine anderen als die in den eingangs genannten
- 30 Patentschriften beschriebenen, auf die hiermit Bezug genommen wird. Dies sind in der Regel sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem im allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägermaterial, wie Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid,
- 35 Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im allgemeinen neben Titandioxid in
- 40 form seiner Anatasmodifikation Vanadiumpentoxid. Des weiteren können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidscher Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise in dem sie seine Aktivität absenken oder
- 45 erhöhen. Als solche Promotoren seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisen-

- oxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindender und die
- 5 Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetall-oxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber dessen Selektivität vermindern.
- 10 Die Herstellung der Katalysatoren erfolgt durch Aufbringen der aktiven Masse auf den Träger in an sich üblicher Weise durch Aufsprühen einer Aktivmassenmaische auf einen auf 50-450°C vor-
- erhitzten Träger z.B. in einer Dragiertrommel oder in Wirbelbett-
- 15 beschichtern wie dies z.B. in DE 21 06 796, DE 17 69 998, DE 16 42 938 oder DE 25 10 994 beschrieben ist. Vor Aufsprüh-
- beginn wird der Maische das Bindemittel zugesetzt. Bevorzugt wird eine Beschichtung im Temperaturbereich 100 bis 250°C und besonders bevorzugt bei 140 bis 200°C durchgeführt, da in diesen Temperatur-
- 20 bereichen eine optimale Aushärtung des Binderzusatzes erfolgt. Dieser Aushärtvorgang während der Beschichtung hat zur Folge, daß bereits geringe Zusätze von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf den Feststoffgehalt der Maische, ausreichen, um die Haftfestigkeit der Aktivmasse auf dem Träger
- 25 deutlich zu erhöhen und eine deutliche Verringerung der Maische-verluste beim Beschichtungsvorgang zu bewirken. Eine Erhöhung des Binderzusatzes auf über 10 Gew.-% führt zwar noch zu einer weiteren geringfügigen unmittelbaren Verbesserung der Haftfestig-
- 30 keit; diese größeren Mengen an Binderzusatz führen aber auch dazu, daß die Haftfestigkeit der aktiven Masse nach Calcination des Katalysators bei 400°C stark erniedrigt wird, während Katalysatoren mit Binderzusätzen von weniger als 10 Gew.-% auch nach Calcination noch gute Abriebwerte aufweisen.
- 35 Desweiteren sind beim Abbrand der erforderlichen geringen Mengen des neuartigen Binderzusatzes nach Einfüllen des Katalysators in den Reaktor und Inbetriebnahme des Reaktors weder Geruchsbelästigungen noch weitere Umweltverträglichkeitsbeeinträchtigungen festzustellen. Entzündungen von Zersetzungsprodukten des Binder-
- 40 zusatzes, die zu Verpuffungen führen können und damit den sicheren Betrieb des Reaktors gefährden, werden ebenfalls nicht beobachtet.
- Die Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden,
- 45 insbesondere Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasen-oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere o-Xylol unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten

14

Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, wie dies z.B. in K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargawa "Phthalic Acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 20, 1992, S. 181 zusammenfassend dargestellt ist. Dabei werden vorzugsweise 2 oder mehr Katalysatorschichten angewandt, von denen vorzugsweise nur eine Schicht gaseintrittsseitig mit den erfingungsgemäßen Katalysatoren beschickt wird, da gasaustrittsseitig die Katalysatorbelastung geringer ist und deshalb ein Standardkatalysator ausreicht. Im einzelnen geht man z.B. beim Einsatz der neuen Katalysatoren so vor, daß zunächst die Katalysatoren in die Reaktionsrohre des Reaktors, die von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnmelzen, thermostatisiert sind, gefüllt wird. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

20

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30g bis 150g je Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

35

Beispiel 1: Herstellung von Standardkatalysators I ohne Binderzusatz (Vergleichsbeispiel)

50,0 kg Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension aus 25,0 kg Anatase (Analyse: 0,18 % S; 0,08 % P; 0,24 % Nb; 0,01 Na; 0,01 K; 0,004 % Zr; 0,004 % Pb) einer BET-Oberfläche von 20 m²/g, 1,81 kg Vanadyloxalat, 0,143 kg Cäsiumsulfat, 38 kg Wasser und 9,85 kg Formamid solange besprüht, bis das Gewicht der auf diese Weise aufgetragenen Schicht 10,0 % des Gesamtgewichts (nach Calcination bei 450°C) des fertigen Schalen-

- katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrauchte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) und 95,6 Gew.-% Titandioxid. Zur Beschichtung wurden 17,8 kg
- 5 Maische benötigt, d.h. ca. 12 % der versprühten Maische gingen bei Auftragen durch Austrag verloren. Der Abrieb nach dreifachem Falltest* betrug 14,4 %, nach Calcination bei 400°C betrug der Abrieb 23,7 %
- 10 *Falltest: Ca. 50 G Katalysator werden durch ein 3 m langes Rohr mit lichtem Durchmesser von 25 mm fallengelassen. Der Katalysator fällt in eine unter dem Rohr stehende Schale, wird von dem bei Aufschlag entstehenden Staub abgetrennt und wieder durch das Rohr fallengelassen. Der Gesamtmassenverlust nach dreimaligem Falltest
- 15 bzgl. der aufgetragenen Aktivmassenmenge (= 100%) ist ein Maß für die Abriebfestigkeit des Katalysators. Beim Falltest nach Calcination wird wie oben verfahren, nachdem 50 g Katalysator 1 h auf 400°C erhitzt worden waren.
- 20 Beispiel 2
- a) Herstellung des Bindemittels (gemäß WO 97/31036)
- Ein Copolymer aus Acrylsäure/Maleinsäure in Gewichts-
- 25 verhältnis 75:25 wird bei 110°C mit Wasserstoffperoxid als Radikalinitiator entsprechend den Angaben der EP-A 75 820 polymerisiert. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Polymerlösung beträgt 44,6 %, der pH-Wert 0,7 und das M_w : 90 000. Man mischt eine 882,0 g Polymer enthaltende Polymerlösung mit
- 30 118,0 g Triethanolamin. Da so erhaltene Bindemittel hat einen Feststoffgehalt von 49,4 Gew.-% eine pH-Wert von 2,9 und eine Viskosität von 3700 mPas.
- b) Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren A-C mit
- 35 Binderzusatz
- Man verfährt wie unter Beispiel 1 angegeben mit der Maßgabe, daß jeweils 17,0 kg Maische vor dem Aufsprühen auf den Katalysator mit 400g, 800g, bzw. 1050g des wäßrigen Bindemittels
- 40 gemäß (a) versetzt wurden. Die Steatiringe wurden mit der so modifizierten Maische solange besprüht, bis das Gewicht der auf diese Weise aufgetragenen Schicht 10,0 % des Gesamtgewichts (nach Calcination bei 450°C) des fertigen Schalenkatalysator betrug. Notwendige Maischemengen, Maischeverlust und Abriebwerte sind in der nachfolgenden Tabelle 1
- 45 aufgelistet.

Tabelle 1:

5	Katalysator	49,4%ige Binde- mittel- lösung	Maische- ver- brauch	Maische- verlust	Binde- mittel- gehalt der Aktiv- massen	Abrieb 1	Abrieb 2
	A	400g	16,2kg	2%	3,6%	8,2%	11,4%
	B	800g	16,5kg	4%	7,2%	3,2%	12,9%
10	C	1050g	16,3kg	3%	9,5%	2,3%	20,1%

Abrieb 1: Falltest mit Originalprobe; Abrieb 2: Falltest mit calcinierter Probe (400°C)

15 Abrennen des Binderzusatzes

Zur Überprüfung, ob beim Abbrand des Binderzusatzes geruchsbelästigende bzw. umweltbeeinträchtigende Stoffe freigesetzt werden, wurde Katalysator C unter Durchleitung von Luft von 30°C auf 610°C (Temperatursteigerung: 5°C/min) erhitzt; die Massenabnahme sowie die entstehenden gasförmigen (Zersetzungs-)Produkte wurden on-line mit Hilfe der gekoppelten Differentiellen-Thermo-gravimetrie/FTIR-Spektroskopie analysiert. Es wurde festgestellt, daß alle flüchtigen Bestandteile bis 400°C entfernt werden; des weiteren sind in der Gasphase nur H₂O, CO und CO₂ nachweisbar. Geruchsbelästigende, umweltbeeinträchtigende bzw. entzündliche Zersetzungsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

30 Beispiel 3: Herstellung eines Standardkatalysators II ohne Binderzusatz

50 kg Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension aus 28,6 kg Anatas mit einer BET-Oberfläche von 20 m²/g, 4,11 kg Vanadyloxalat, 1,03 kg Antimontrioxid, 0,179 kg Ammoniumhydrogenphosphat, 0,046 kg Cäsiumsulfat, 44,1 kg Wasser und 9,14 kg Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug (nach Calcination bei 450°C). Die auf diese Weise aufgebrauchte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,15 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 3,3 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,1 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 89,05 Gew.-% Titandioxid. Zur Beschichtung wurden 17,2 kg Maische benötigt, d.h. ca. 6 % der versprühten Maische gingen beim

17

Auftragen durch Austrag verloren. Der Abrieb nach dreifachem Falltest betrug 8,0 %.

Beispiel 4: Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators D und 5 eines Vergleichskatalysators E mit über 10.-% Binderzusatz

Man verfährt wie in Beispiel 3 angegeben, mit der Maßgabe daß jeweils 17,0 kg Maische vor dem Aufsprühen auf den Katalysator mit 700 g bzw. 1500 g der wäßrigen Bindemittel gemäß Beispiel 2a, 10 versetzt wurde. Die Steatiringe wurden mit der so modifizierten Maische solange besprüht, bis das Gewicht der auf diese Weise aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts (nach Calcination bei 450°C) des fertigen Schalenkatalysators betrug. Notwendige Maischemengen, Maischeverlust und Abriebwerte sind in 15 nachfolgender Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2:

20	Katalysator	Bindemittel-lösung	Maische-verbrauch	Maische-verlust	Bindemittel-gehalt der Aktivmasse	Abrieb 1	Abrieb 2
	D	700g	16,4kg	2%	6,3%	5,2%	19,6%
25	E	1500g	16,3kg	1%	13,4%	3,3%	51,3%

Abrieb 1: Falltest mit Originalprobe; Abrieb 2: Falltest mit calcinierter Probe (400°C)

30 Beispiel 5: Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Von unten nach oben wurden jeweils 1,30 m des Katalysators II und anschließend 1,60 m der Katalysatoren I (Vergleich) bzw. C (erfinderisch) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten 35 Weite von 25mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperatur-regelung von einer Salzschnmelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 40 bis etwa 80g/Nm³-Luft geleitet. Dabei wurden bei 75-85 g Beladung die in folgender Tabelle 3 40 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene Phthalsäureanhydrid (PSA) in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; Hochfahrzeit bedeutet die zur Beladungs-erhöhung von 40 auf 80g/Nm³ benötigten Tage).

45

18

Tabelle 3:

5	Beispiel	Salzbad-	durchschnitt-	Hochfahrzeit
	Katalysator-	temperatur (°C)	liche PSA-Aus-	(d)
	kombination		beute (gew.-%)	
	I/II (Ver-	352	113,3	36
	gleich)			
	C/II	354	113,5	25

Beispiel 6 - 15

10

Im wesentlichen gleiche Ergebnisse bezüglich Abrieb 1, Abrieb 2, PSA-Ausbeute und Hochfahrzeit werden erhalten, wenn man zur Katalysatorherstellung die Bindemittel der folgende Tabelle 4 verwendet.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 4:

Bei- spiel	Polymerisat A						Bindemittel aus A + B			
	Monomer a	Monomer b	Fest- stoff- gehalt	pH	M _w	Polymer A	Monomer B	Feststoff- gehalt	pH	Visko- sität
	Art/(%)	Art/ (%)	(%)			(g)		(%)		(mPas)
6	MS/60	ACS/60	40,3	1,3	125000	810	TEA/190	46,3	2,9	1000
7	MS/25	MAS/75	42,7	0,9	90000	913	TEA/87	48,5	3,4	3500
8	MS/20	MVE/80	41,5	1,5	75000	788	TEA/212	46,5	3,7	14000
9	MS/20	ACS/80	43,3	0,8	150000	825	MDA/175	47,3	3,4	7000
10	MS/40	ACS/60	40,7	1,2	60000	899	MDA/101	45,3	3,1	950
11	MSA/30	ACS/70	42,8	1,9	200000	773	TEA/227	48,5	2,9	2600
12	MSA/20	MAS/80	43,6	1,4	80000	812	TEA/188	48,9	3,4	4900
13	MSA/20	MVE/80	41,9	0,7	60000	900	TEA/100	46,8	3,6	11200
14	THP/30	ACS/70	44,0	1,0	25000	801	TEA/199	50,1	3,2	2500
15	THP/40	ACS/60	42,0	1,9	20000	875	MDA/125	47,1	2,8	6700

MS Maleinsäure

MSA Maleinsäureanhydrid

THP 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure

ACS Acrylsäure

MAS Methacrylsäure

MVE Methylvinylether

TEA Triethanolamin

MDA Methyl-diethanolamin

Mw gewichtsmittleres Molekulargewicht

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die
katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlen-
stoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden,
bestehend aus einem Trägerkern und darauf schalenförmig
aufgebrachten katalytisch wirksamen Metalloxiden, erhalten
durch Aufsprühen einer die aktiven Metalloxide enthaltenden
wässrigen Aktivmassensuspension bei höheren Temperaturen auf
das 50 bis 450°C heiße Trägermaterial, dadurch gekennzeich-
net, daß die wässrige Aktivmassensuspension 1 bis 10 Gew.-%,
bezogen auf den Feststoffgehalt der Aktivmassensuspension,
eines Bindemittels enthält, bestehend aus
- A) einem durch radikalische Polymerisation erhaltenen Poly-
merisat, enthaltend 5 bis 100 Gew.-% Monomere (a) in Form
von ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden oder
ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Carbonyl-
gruppen ein Anhydrid bilden können und 0 bis 95 Gew.-%
weiterer monoethylenisch ungesättigter Monomere (b), mit
der Maßgabe, daß die Monomeren (a) und (b) durchschnitt-
lich höchstens 5 Kohlenstoffatome, die nicht durch Sauer-
stoff enthaltende Gruppen funktionalisiert sind, auf-
weisen und
- B) einem Alkanolamin mit mindestens 2 OH-Gruppen, höchstens
2 Stickstoffatomen und höchstens 8 C-Atomen,
- wobei das Gewichtsverhältnis A:B 1:0,05 bis 1:1 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Monomeren (a) und (b) 2 bis 4 C-Atome und die Alkanolamine
ein Stickstoffatom aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im
Bindemittel aus (A) und (B) das Atomverhältnis C:O höchstens
3:1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Temperatur des zu beschichtenden Trägermaterials 100-250°C
beträgt.

21

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des zu beschichtenden Trägermaterials 140-200°C beträgt.
- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Bestandteile des Binderzusatzes 4-8 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Aktivmassensuspension, betragen.
- 10 7. Schalkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, auf deren Trägermaterial aus Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Zinnoxid, Rutil, Tonerde, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat, Zirkoniumsilikat und/oder Cersilikat eine Schicht katalytisch aktiver Metalloxide schalenförmig aufgebracht ist, welche neben Titandioxid des Anatastyps und Vanadiumpentoxid Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Thalliums, Aluminiums, Zirkoniums, Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinns, Silbers, Kupfers, 20 Chroms, Molybdäns, Wolframs, Iridiums, Tantals, Niobs, Arsens, Antimons, Cers und/oder des Phosphors enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Schalkatalysator nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist.
- 25 8. Schalenkatalysator für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden, bestehend aus einem im wesentlichen inerten Trägerkern aus Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Zinnoxid, Rutil, Tonerde, Aluminiumsilikat, 30 Magnesiumsilikat, Zirkonsilikat und/oder Cersilikat und einer in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Trägers, auf dem Trägerkern aufgetragenen schalenförmigen Schicht katalytisch aktiver Metalloxide enthaltend als wesentliche Bestandteile Titanoxid vom Anatastyp und Vanadiumpentoxid sowie ein Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß 35 das Bindemittel im wesentlichen aus
- A) einem durch radikalische Polymerisation erhaltenen Polymerisat, enthaltend 5 bis 100 Gew.-% Monomere (a) in Form 40 von ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Carbonylgruppen ein Anhydrid bilden können und 0 bis 95 Gew.-% weiterer monoethylenisch ungesättigter Monomere (b), mit der Maßgabe, daß die Monomeren (a) und (b) durchschnittlich höchstens 6 Kohlenstoffatome aufweisen und 45

22

- B) einem Alkanolamin mit mindestens 2 OH-Gruppen, höchstens 2 Stickstoffatomen und höchstens 6 C-Atomen besteht und daß der Gehalt des Bindemittels, bezogen auf die Menge der aktiven Metalloxide 1 bis 10 Gew.-% beträgt.
- 5
9. Verwendung von Katalysatoren gemäß Anspruch 8 für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur.
- 10
10. Verwendung von Katalysatoren gemäß Anspruch 8 für die katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur.
- 15
11. Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäurehydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels einem oder mehreren in Schichten im Reaktor angeordneten Schalenkatalysatoren auf deren Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Schalenkatalysator gemäß Anspruch 8 verwendet.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J37/02 C07C51/265 C07C63/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 42 311 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 13 March 1975 (1975-03-13) ---	
A	EP 0 807 465 A (NIPPON KAYAKU KK) 19 November 1997 (1997-11-19) ---	
A	EP 0 634 214 A (HOECHST AG) 18 January 1995 (1995-01-18) ---	
A	EP 0 068 192 A (DEGUSSA) 5 January 1983 (1983-01-05) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 1999

Date of mailing of the international search report

06/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1, EP 99/03828

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2442311	A	13-03-1975	FR 2243021 A	04-04-1975
			BE 819513 A	04-03-1975
			DK 480174 A	12-05-1975
			ES 429976 A	16-02-1977
			GB 1477898 A	29-06-1977
			IT 1022082 B	20-03-1978
			JP 50055594 A	15-05-1975
			NL 7412136 A	14-03-1975
			SE 403715 B	04-09-1978
			SE 7411125 A	13-03-1975
			US 3975302 A	17-08-1976
EP 0807465	A	19-11-1997	JP 10028877 A	03-02-1998
			CN 1165055 A	19-11-1998
			PL 319965 A	24-11-1997
			SG 60064 A	20-07-1999
			US 5929275 A	27-07-1999
			ZA 9704162 A	20-08-1998
EP 0634214	A	18-01-1995	DE 4323980 C	30-03-1995
			AU 678475 B	29-05-1997
			AU 6748294 A	27-01-1995
			BR 9402816 A	04-04-1995
			CA 2128162 A	17-01-1995
			JP 7144131 A	06-06-1995
			NZ 264006 A	26-01-1996
			SG 43331 A	17-10-1997
			US 5622908 A	22-04-1997
			US 5672734 A	30-09-1997
EP 0068192	A	05-01-1983	DE 3125062 A	13-01-1983
			BR 8203654 A	21-06-1983
			CA 1182439 A	12-02-1985
			DE 3152903 C	14-09-1989
			JP 1663944 C	19-05-1992
			JP 3030419 B	30-04-1991
			JP 58003644 A	10-01-1983
			SU 1245253 A	15-07-1986
			US 4521618 A	04-06-1985
			US 4539409 A	03-09-1985
			US 4621072 A	04-11-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 99/03828

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J37/02 C07C51/265 C07C63/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 24 42 311 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 13. März 1975 (1975-03-13)	
A	EP 0 807 465 A (NIPPON KAYAKU KK) 19. November 1997 (1997-11-19)	
A	EP 0 634 214 A (HOECHST AG) 18. Januar 1995 (1995-01-18)	
A	EP 0 068 192 A (DEGUSSA) 5. Januar 1983 (1983-01-05)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2442311 A	13-03-1975	FR 2243021 A	04-04-1975
		BE 819513 A	04-03-1975
		DK 480174 A	12-05-1975
		ES 429976 A	16-02-1977
		GB 1477898 A	29-06-1977
		IT 1022082 B	20-03-1978
		JP 50055594 A	15-05-1975
		NL 7412136 A	14-03-1975
		SE 403715 B	04-09-1978
		SE 7411125 A	13-03-1975
		US 3975302 A	17-08-1976
EP 0807465 A	19-11-1997	JP 10028877 A	03-02-1998
		CN 1165055 A	19-11-1998
		PL 319965 A	24-11-1997
		SG 60064 A	20-07-1999
		US 5929275 A	27-07-1999
		ZA 9704162 A	20-08-1998
EP 0634214 A	18-01-1995	DE 4323980 C	30-03-1995
		AU 678475 B	29-05-1997
		AU 6748294 A	27-01-1995
		BR 9402816 A	04-04-1995
		CA 2128162 A	17-01-1995
		JP 7144131 A	06-06-1995
		NZ 264006 A	26-01-1996
		SG 43331 A	17-10-1997
		US 5622908 A	22-04-1997
		US 5672734 A	30-09-1997
EP 0068192 A	05-01-1983	DE 3125062 A	13-01-1983
		BR 8203654 A	21-06-1983
		CA 1182439 A	12-02-1985
		DE 3152903 C	14-09-1989
		JP 1663944 C	19-05-1992
		JP 3030419 B	30-04-1991
		JP 58003644 A	10-01-1983
		SU 1245253 A	15-07-1986
		US 4521618 A	04-06-1985
		US 4539409 A	03-09-1985
		US 4621072 A	04-11-1986